

METHOD FOR REGENERATING CATALYST FOR WET OXIDATION TREATMENT

Patent Number: JP9010602
Publication date: 1997-01-14
Inventor(s): MAEDA SHINJI; IKEDA MITSUAKI; ISHII TORU; MITSUI KIICHIRO
Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI CO LTD
Requested Patent: ☐ JP9010602
Application Number: JP19950162475 19950628
Priority Number(s):
IPC Classification: B01J38/66; B01J21/00; B01J23/10; B01J23/30; B01J23/34; B01J23/38; B01J23/70; B01J38/70
EC Classification:
Equivalents: JP3083463B2

Abstract

PURPOSE: To efficiently regenerate a solid catalyst contg. a metal such as Ti deteriorated by use in wet oxidation treatment of waste water by bringing the catalyst having reduced activity into contact with a regenerating soln. contg. an ammonium salt and ammonia under specified reaction conditions.
CONSTITUTION: When a solid catalyst contg. at least one kind of element selected from among Ti, Si, Al, etc., is used in wet oxidation treatment of waste water in a wet oxidizing apparatus, the activity of the catalyst is reduced by poisoning by alkaline earth metals or oxidation with excess oxygen. This deteriorated catalyst is brought into contact with a regenerating soln. of pH 3-10 contg. at least one kind of ammonium salt selected from among ammonium sulfate, ammonium chloride and ammonium carbonate or the ammonium salt and ammonia at 50-370 deg.C under such a pressure as to keep the liq. phase of the regenerating soln. without feeding oxygen. This regeneration treatment is carried out in the wet oxidizing apparatus by suspending the feed of air and sodium carbonate and feeding the regenerating soln.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-10602

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J	38/66		B 0 1 J 38/66	
	21/00		21/00	M
	23/10		23/10	M
	23/30		23/30	M
	23/34		23/34	M

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-162475

(22) 出願日 平成7年(1995)6月28日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 前田 信二

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 池田 光明

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 石井 徹

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

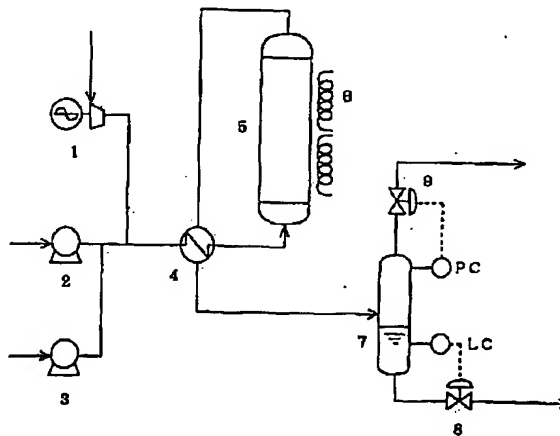
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿式酸化処理用触媒の再生方法

(57) 【要約】

【目的】本発明は、湿式酸化処理用触媒の再生方法に関する。詳しく述べると本発明は、化学プラント等の各種産業プラントから排出されるアンモニア態窒素等を含有する廃水を触媒湿式酸化処理する際に用いた触媒の再生方法に関するものである。

【構成】本発明は、廃水の湿式酸化処理に用いて、アルカリ土類金属による被毒又は過剰酸素による酸化により活性の低下した、チタン、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、セリウム、銅、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム及びイリジウムよりなる少なくとも1種の元素を含有する固体触媒を、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム及び炭酸アンモニウムよりなる少なくとも1種のアンモニウム塩、または、そのアンモニウム塩とアンモニアを含有しかつpHが3~10である再生液を用いて、実質的に酸素非供給下に、50~370℃の温度で該再生液が液相を保持する圧力下に接触させることを特徴とする湿式酸化処理用触媒の再生方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 廃水の湿式酸化処理に用いて、アルカリ土類金属による被毒又は過剰酸素による酸化により活性の低下した、チタン、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、セリウム、銅、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム及びイリジウムよりなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含有する固体触媒を、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム及び炭酸アンモニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種のアンモニウム塩、または、そのアンモニウム塩とアンモニアを含有しかつpHが3～10である再生液を用いて、実質的に酸素非供給下に、50～370℃の温度で該再生液が液相を保持する圧力下に接触させることを特徴とする湿式酸化処理用触媒の再生方法。

【請求項2】 該触媒再生時の再生液の温度が140℃以上280℃以下である請求項1記載の湿式酸化処理用触媒の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は湿式酸化処理用触媒の再生方法に関する。詳しく述べると本発明は、化学プラント等の各種産業プラントから排出されるアンモニア態窒素等を含有する廃水を触媒湿式酸化処理する際に用いた触媒の再生方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 触媒湿式酸化処理法は、固体触媒の存在下に廃水に酸素含有ガスを供給し、廃水中の被酸化性物質を水、炭酸ガス、窒素等に酸化分解させることによって廃水を浄化する方法である。この湿式酸化処理を長期にわたって行くと固体触媒の活性が低下することがある。この活性低下の原因として、物理的な作用による触媒被毒と化学的な作用による触媒被毒とが考えられる。前者は、廃水中に湿式酸化処理の際にスケールを形成しやすいマグネシウム、アルミニウム、カルシウム等が含まれる場合、これらの物質が酸素と結合することにより酸化物等を形成し、これらに起因するスケールが固体触媒表面を覆うことである。一方、後者は、触媒が湿式酸化処理の際に高温で長期間酸素を含有するガスにさらされるため、触媒活性成分の酸化が進行することである。

【0003】 このような問題点を解決するために、これまでにもいくつかの再生方法が提案されている。例えば、特公平3-66018号公報には、塩酸、硝酸、リン酸、酢酸およびプロピオン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸水溶液を用いた酸洗処理と、ヒドラジン水和物、ホルムアルデヒド、水素化ホウ素、水素化アルミニウムリチウム、酒石酸ナトリウム、ブドウ糖、ギ酸カリウムおよびギ酸ナトリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む水溶液、あるいは水素および/または一酸化炭素を含む気体の還元剤を用いた、液相

または気相での還元処理とを組み合わせた方法が提案されている。

【0004】 しかし、この方法の場合、新たに処理が必要な廃水が二次的に発生するという問題がある。

【0005】 また、特開昭60-102943号公報には、劣化触媒、特にアルミニウムの触媒表面への付着によって活性の低下した触媒の再生方法として、劣化触媒をアルカリ水溶液で洗浄しアルミニウムスケールを除去して再生する方法が提案されている。

【0006】 この方法は、劣化触媒上のアルミニウムスケールの除去という課題は解決しうるものである。しかしながら、廃水中には前記のとおりスケール生成物質としてカルシウム化合物などが含まれていることが多く、この方法ではカルシウム化合物に起因するカルシウムスケールの除去は十分とはいえない。

【0007】

【解決しようとする課題】 したがって、本発明は、前記従来技術の問題点を適確に解決することを課題とするものであり、劣化触媒を効率よく再生する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、劣化触媒をアンモニウム塩、またはアンモニウム塩とアンモニアを含有し、pHが3～10である再生液を用いて、50～370℃の温度かつ該再生液が液相を保持する圧力下に接触させることにより、経済的に、効率良く触媒の再生を行うことが可能であることを見出した。本発明は、この知見を基に完成されたものである。

【0009】 本発明は以下のように特定される。

【0010】 (1) 廃水の湿式酸化処理に用いて、アルカリ土類金属による被毒又は過剰酸素による酸化により活性の低下した、チタン、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、セリウム、銅、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム及びイリジウムよりなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含有する固体触媒を、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム及び炭酸アンモニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種のアンモニウム塩、または、そのアンモニウム塩とアンモニアを含有しかつpHが3～10である再生液を用いて、実質的に酸素非供給下に、50～370℃の温度で該再生液が液相を保持する圧力下に接触させることを特徴とする湿式酸化処理用触媒の再生方法。

【0011】 (2) 該触媒再生時の再生液の温度が140℃以上280℃以下である上記1記載の湿式酸化処理用触媒の再生方法。

【0012】

【作用】 本発明に係る廃水は特に限定はされないが、アンモニア態窒素を含むものであれば、使用済みの再生液

を該廃水と混合して処理することが容易にできるため、好ましいものである。

【0013】本発明に係る再生液としては、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウムより選ばれたアンモニウム塩、または、そのアンモニウム塩とアンモニアを含む水溶液を用いる。また、上記アンモニウム塩、または、そのアンモニウム塩とアンモニアを含む廃水を用いることもできる。

【0014】再生液を劣化触媒と接触させることにより、劣化触媒表面上のカルシウムスケールを可溶化し、スケールを除去することができる。これは本再生液に含まれるアンモニウム塩がカルシウムイオンと可溶性の複塩を容易に形成するためである。さらに、酸化の進行した触媒活性成分をアンモニア態窒素の還元作用等により再活性化することができる。

【0015】なお、本発明は、過剰酸素存在下において、貴金属を含有する触媒が劣化した場合においても効果的な再生方法である。

【0016】再生液のpHは3~10であり、4~9が好ましく、5~8がより好ましい。pHが3未満または10を超える場合は、カルシウムスケールの除去効果が小さくなる。

【0017】再生液のpHを上記範囲内に調整するために、再生液にアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩および炭酸水素塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物または酸を添加することができる。

【0018】再生液中のアンモニア態窒素の濃度（窒素換算）は、0.1~50g/リットルが好ましく、1~30g/リットルがより好ましい。0.1g/リットル未満ではカルシウムスケールの除去効率が低く、また、アンモニア態窒素の還元作用等による触媒成分の最活性化効果が低く、再生に長時間を要するために好ましくない。一方50g/リットルを超える場合は、装置内で塩が析出して閉塞することがあるので好ましくない。

【0019】処理対象の廃水が、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウムより選ばれたアンモニウム塩、または、そのアンモニウム塩とアンモニアを含み、かつカルシウムが好ましくは5mg/リットル未満、より好ましくは1mg/リットル未満で、他にスケールを生成させ得る物質が検出されないものであるならば、この廃水を再生液として使用することが、経済性の面から好ましい。

【0020】本発明に係るアンモニウム塩として挙げた、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウムのうち、硫酸アンモニウムはカルシウムイオンとの可溶性の複塩が容易に形成されるため、触媒表面に付着したカルシウムスケールの除去に優れた効果を発揮し、また、使用後の再生液は、キレート樹脂等の吸着剤にてカルシウムを除去した後、アルカリを通液しながら湿式酸化処理すれば放流することができ、装置材質にも

悪影響を与えないことから特に好ましい。

【0021】再生液の供給は、実質的に酸素含有ガスの非供給下に行うものである。酸素含有ガスが再生液中に含まれるとアンモニウム塩等が一部酸化され窒素酸化物となるため再生の効果が少なくなるからである。なお、再生液中の溶存酸素は特に除去する必要はなく、また不活性ガスが不純物程度の微量の酸素を含んでいても問題はない。当該処理に際して、ガスが必要な場合、例えば、バブリングによる触媒表面の洗浄するような場合には、窒素ガス、ヘリウムガス等の不活性ガスを供給することができる。

【0022】劣化触媒の再生は劣化触媒と再生液とを接触させればよく、触媒を装置から抜き出して再生液と接触させることもできるが、通常は、ハンドリングの面から湿式酸化処理装置内に再生液を導入し劣化触媒と接触させて再生する方が好ましい。

【0023】触媒再生時の温度は50~370℃、好ましくは140~280℃で、かつ再生液が液相を保持する圧力下に劣化触媒と接触させる。温度が50℃未満の場合は触媒の再活性化の速度が遅く、また、370℃を超える場合は、装置費が高額のものとなるなど経済的に好ましくない。なお、温度を140℃以上とした場合は、酸化された触媒成分の再活性化がすみやかに進行するために好ましい。

【0024】触媒と再生液との接触時間は通常10分~100時間、好ましくは1~60時間、より好ましくは6~30時間である。接触時間が10分未満では触媒の再生が不十分であることが多い。接触時間が100時間を超えても再生結果は大きくは向上せず、不経済である。

【0025】使用後の再生液は、カルシウムを5mg/リットル以上含む場合はカルシウムを吸着剤等で除去したのち、再生触媒の存在下に湿式酸化処理することができ、この湿式酸化処理は廃水と混合して行なうこともできる。また、再び再生液として使用することもできる。

【0026】本発明の再生方法は、湿式酸化反応条件において、耐久性と活性を備えた固体触媒であればいずれの触媒に対しても有効な方法であるが、チタン、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、セリウム、銅、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有してなる固体触媒に対して有効である。なかでも、A成分としてチタン、ジルコニウムおよび鉄よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素と、B成分としてマンガン、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有してなる固体触媒に対して特に有効である。

【0027】なお、固体触媒の形状については特に制限

はなく、粒状、ペレット状およびハニカム状などの一体構造体など種々のものを採用することができる。

【0028】上記の各種触媒を用いることにより、廃水のみならず使用後の再生液も効率的に湿式酸化処理することができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0030】なお、実施例で使用了した触媒は次のようにして調製した。

【0031】＜触媒1＞硝酸第二鉄および硫酸チタニル硫酸水溶液を水に溶解させ、この溶液にアンモニア水を加えてpHを9とし、一昼夜熟成後、生成した沈澱物をろ過洗浄し、得られたケーキを120℃で一晩乾燥させ、さらに600℃で焼成した。得られた粉体は、蛍光X線法による分析では $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 60 : 40$ （重量比）であった。

【0032】かくして得られた粉体にでんぶんを加え、さらに粉体重量に対し白金原子が0.2%になるように硝酸白金水溶液を加え、よく混合した後、ペレット状に成型し、乾燥後、300℃で2時間焼成し、完成触媒を得た。

【0033】＜触媒2＞ $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 80 : 20$ （重量比）のペレットを成型し、その1リットルに対しPdが5gの割合になるよう、硝酸パラジウム溶液を含浸した。乾燥後、300℃で2時間焼成し、完成触媒を得た。

【0034】＜触媒3＞ペレット状のチタニアージルコニア（ $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2$ の重量比として50:50）に、その1リットルに対しRuが10gの割合になるよう、硝酸ルテニウム溶液を含浸した。乾燥後、300℃で2時間焼成し、完成触媒を得た。

【0035】（実施例1）図1に示すような湿式酸化装置を用いて、表1（実施例1）に示す組成の廃水、すなわち、アンモニア態窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）を14g/l、酸基として硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）を72g/l、被毒

物質としてカルシウムイオン（ Ca^{2+} ）を5mg/l含む廃水の処理テストを行なった。

【0036】該廃水を廃水昇圧用定量ポンプ2で昇圧し、表1に示す液空間速度（ $\text{LHSV} = 1 \text{ Hr}^{-1}$ ）で装置内に供給した。アンモニア態窒素除去後に残る酸を中和するのに必要な量の5.3wt%の炭酸ナトリウム溶液を、炭酸ナトリウム溶液昇圧用定量ポンプ3により装置内に供給した。さらに、空気をコンプレッサー1で昇圧した後、表1に示す酸素供給量/理論酸素要求量（ $\text{O}_2/\text{ThOD} = 4$ ）に相当する流量で供給した。この気液混合物を熱交換器4において加熱した後、表1に示す触媒を0.5リットル充填した湿式酸化塔5へ導入し、気液混合物を湿式酸化塔5付属のヒーター6によりさらに加熱し、廃水処理温度を160℃に保ちながら処理した。処理水は熱交換器4において冷却し、気液分離器7に導入した。気液分離器7においては、液面コントローラ（LC）により液面を検出し、液面制御弁8を作動させて一定の液面を保持するとともに、圧力コントローラ（PC）により圧力を検出して圧力制御弁9を作動させて表1に示す圧力を保持するように操作した。

【0037】得られた処理水のアンモニア態窒素の処理開始時および表1に示す処理時間後の除去率を表1に示す。なお、アンモニア態窒素濃度の定量はイオンクロマトグラフィーによる分析により行なった。

【0038】ここで、空気と炭酸ナトリウムの供給を停止し、再生液として表1（実施例1）に示す再生液、すなわち、純水20lに対し29wt%アンモニア水1Kgを混合し、攪拌しながら硫酸をpH7になるまで添加した後、純水を加え24lとした液をポンプ2により表1に示す液空間速度（ $\text{LHSV} = 2$ ）で24時間装置内に供給し、劣化触媒の再生を行なった。

【0039】再生処理後、該廃水の処理テストを触媒再生前と同様の条件で再開した。触媒再生後の処理水のアンモニア態窒素除去率を表1に示す。

【0040】

【表1】

実施例	1	2	3
触媒	触媒 1	触媒 2	触媒 3
廃水処理条件			
廃水			
NH ₄ -N (g/L)	14	0.70	2.8
酸基	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
酸濃度 (g/L)	72	3.55	14
Ca (mg/L)	5	10	5
処理温度 (℃)	160	200	250
圧力 (kg/cm ² G)	9	30	65
LHSV (Hr ⁻¹)	1	1	1
O ₂ /ThOD	4	1.1	1.05
処理時間 (Hr)	1,000	300	700
初期 NH ₄ -N除去率(%)	98.8	99.5	99.5
所定時間経過後 NH ₄ -N除去率(%)	94.8	97.9	98.0
再生条件			
再生液	NH ₄ -N 10g/L + SO ₄ ²⁻	NH ₄ -N 0.5g/L + Cl ⁻	(NH ₄) ₂ SO ₄ 10wt%
pH	7	9	7*
再生温度 (℃)	160	170	250
圧力 (kg/cm ² G)	9	30	65
LHSV (Hr ⁻¹)	2	1	1
再生時間 (Hr)	24	20	30
再生後 NH ₄ -N除去率(%)	98.6	98.7	99.5

* 炭酸ナトリウムを添加してpH 7に調整

【0041】(実施例2～3) 実施例1と同様の湿式酸化装置を用い、表1に示す廃水、処理条件で廃水を処理し、同じく表1に示す再生液、再生条件で劣化触媒を再生した。

【0042】その結果を表1に示す。

【0043】(比較例1～2) 実施例1～3と同様の方

法で、表2に示す廃水、処理条件で廃水を処理し、表2に示す再生液、再生条件で劣化触媒を再生した。その結果を表2に併せて示す。

【0044】

【表2】

比較例	1	2
触媒	触媒 1	触媒 1
廃水処理条件		
廃水		
NH ₄ -N (g/L)	14	14
酸基	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
酸濃度 (g/L)	72	72
Ca (mg/L)	5	5
処理温度 (℃)	160	160
圧力 (kg/cm ² G)	9	9
LHSV (Hr ⁻¹)	1	1
O ₂ /ThOD	4	4
処理時間 (Hr)	1,000	1,000
初期 NH ₄ -N除去率(%)	98.8	98.8
所定時間経過後 NH ₄ -N除去率(%)	94.9	94.6
再生条件		
再生液	水	NH ₄ -N 20g/L
	pH 8	pH 12
再生温度 (℃)	160	20
圧力 (kg/cm ² G)	9	9
LHSV (Hr ⁻¹)	2	2
再生時間 (Hr)	24	24
再生後 NH ₄ -N除去率(%)	95.8	95.1

【0045】

【発明の効果】劣化触媒と再生液とを50～370℃で接触させることにより、劣化触媒表面上のカルシウムスケールを可溶化し、スケールを除去することができる。これは本再生液に含まれるアンモニウム塩がカルシウムイオンと可溶性の複塩を容易に形成するためである。さらに、酸化の進行した触媒活性成分をアンモニア態窒素の還元作用等により再活性化することができる。これら

により、劣化触媒を効率よく再生することができる。即ち、本発明の方法により劣化触媒を処理することにより、劣化触媒表面上のカルシウムスケールが除去され、さらに、酸化の進行した触媒活性成分が再活性化され、劣化触媒が効率よく再生される。

【図面の簡単な説明】

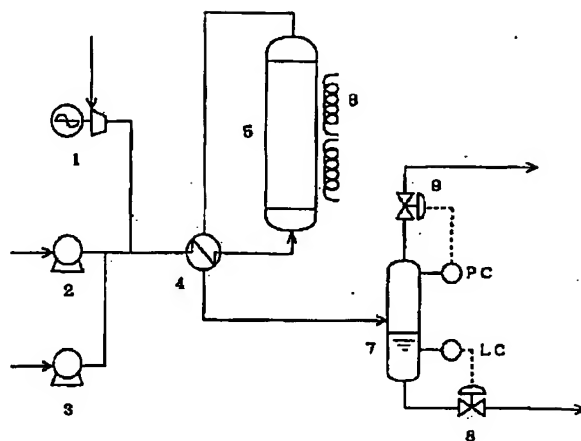
【第1図】本発明に係る処理装置の実施態様の一つである。

【符号の説明】

1. コンプレッサー
2. 廃水昇圧用定量ポンプ
3. 炭酸ナトリウム溶液昇圧用定量ポンプ
4. 熱交換器

5. 湿式酸化塔
6. ヒーター
7. 気液分離器
8. 液面制御弁
9. 圧力制御弁

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J	23/38		B 0 1 J	M
	23/70			M
	38/70			

(72)発明者 三井 紀一郎
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
 1 株式会社日本触媒内